UEBER DIE EINWIRKUNG

VON

CYANESSIGESTER BEZW. BENZYLCYANID

AUF

ALDEHYDE, KETONE, ALDEHYDAMMONIAK, ETC.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

FRANK A. RIEDEL

AUS SAN FRANCISCO.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER).

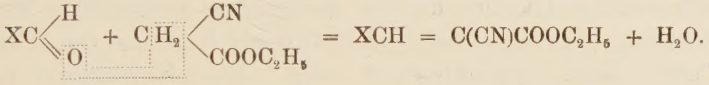
1896.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaëlis.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Einleitung.

Nachdem Carrick[1]) durch Condensation von Benzaldehyd und Cyanessigester den α-Cyanzimmtsäureester dargestellt hatte, lag es nahe, mit anderen aromatischen Aldehyden die gleiche Condensation zu versuchen. Das allen diesen Reactionen zu Grunde liegende Schema musste sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:



$$XC\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + CH_2\begin{matrix}CN\\COOC_2H_5\end{matrix} = XCH = C(CN)COOC_2H_5 + H_2O.$$

Bechert[2]), der mit einigen Aldehyden diese Reaction studirte, fand dies auch bis auf einen Fall bestätigt.

Im Nachfolgenden soll nun die Giltigkeit der vorstehenden Reaction an einigen Aldehyden weiter erwiesen werden. Wie man aus der angeführten Gleichung ersieht, findet die Condensation zwischen Aldehyd und Cyanessigester in der Weise statt, dass der Methylenwasserstoff des Esters sich mit dem Sauerstoff des Aldehyds zu Wasser vereinigt. Man konnte sich hier fragen, ob die Reaction wesentlich würde beeinflusst werden, wenn man die mit dem Cyanmethyl verbundene Carboxäthylgruppe durch eine andere Gruppe, z. B. Phenyl, oder wenn man im Aldehyd das mit dem Carbonyl verbundene Wasserstoffatom durch ein anderes Radical ersetzte. Frost[3]) hatte die erste Frage erledigt, indem er zeigte, dass bei Anwendung von Benzylcyanid an Stelle von Cyanessigester das allgemeine Reactionsschema bestehen blieb. Der Beantwortung

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 500. [2]) Das. **50**, 6.
[3]) Ann. Chem. **250**, 156.

der zweiten Frage wurde dadurch näher getreten, dass auch Ketone, und zwar aromatische, in das Bereich der Untersuchungen gezogen wurden. Aliphatische Aldehyde und Ketone reagiren mit Cyanessigester und Benzylcyanid nicht. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen, indem Aldehydammoniak statt Aldehyd genommen wurde, gelang es jedoch, auch diesen in Reaction mit Cyanessigester, bezw. Diacetonitril zu bringen.

Einwirkung von p-Oxybenzaldehyd auf Cyanessigester.

p-Oxy-α-cyanzimmtsäureester,
$(OH)C_6H_4.CH{=}C(CN)COOC_2H_5$.

Durch Auflösen von 10 Grm. p-Oxybenzaldehyd und 18,5 Grm. Cyanessigester (die Zahlen entsprechen molekularen Mengen) in einem geringen Ueberschusse von mässig warmem absoluten Alkohol erhält man nach Zusatz von geringen Mengen Natriumalkoholat nach kurzem Stehen eine beträchtliche Ausscheidung gut ausgebildeter, nadelförmiger Krystalle von gelber Farbe. Nach dem Absaugen wird dieser Krystallbrei mit wenig absolutem Alkohol gewaschen, wodurch ein grosser Theil der anhaftenden, stark gelb färbenden Mutterlauge entfernt wird. Schliesslich wird das Condensationsprodukt durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in gelber Farbe gewonnen. Da es sehr leicht löslich in Alkohol ist, so kann man beim starken Verdünnen der Mutterlaugen mit Wasser immer eine bedeutende Menge des Körpers in weissen Krystallflocken ausfällen. Dieselben nehmen beim Erhitzen nach dem Trocknen wieder die gelbliche Farbe an, die der Körper hat, wenn man ihn aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeuten sind quantitativ. Es sei hier betont, dass der Zusatz des Claisen'schen Condensationsmittels wesentlich ist, wenn schon minimale Mengen davon genügen. Für die oben erwähnten Mengen der Ingredienzien kamen nur 0,025 Grm. Natrium zur Verwendung, das ist gerade so viel, um der Lösung eine schwach gelbe Farbe zu ertheilen. Je concentrirter die Lösung ist und je mehr Natrium man nimmt, desto schneller erfolgt die Ausscheidung, aber desto unreiner und gefärbter ist das ausfallende Produkt. Der Schmelzpunkt des aus Eisessig umkrystallisirten Produktes

liegt bei 162°—163°. Wie schon erwähnt, ist der Körper in absolutem Alkohol und in Eisessig leicht löslich und zwar mit gelber Farbe. Auch Aether und Chloroform lösen ihn sehr leicht, weniger gut Benzol, gar nicht Ligroïn. Mit concentrirter Schwefelsäure geht er mit gelber Farbe in Lösung und lässt sich darauf mit Wasser unzersetzt wieder ausfällen. Er verhält sich in dieser Hinsicht ganz so wie der von Carrick[1]) dargestellte α-Cyanzimmtsäureester; lässt man ihn jedoch mehrere Tage damit stehen, so erhält man durch Verdünnen mit Wasser keine Ausscheidung mehr. Da sich die Farbe der Schwefelsäure nicht wesentlich verändert, so ist anzunehmen, dass erst eine Verseifung und dann eine weitergehende Zersetzung eintritt. Ammoniakalische Silbersolution entfärbt eine wässrige Lösung. Das Gleiche bewirkt Permanganat, indem dieses dabei reducirt wird.

Entsprechend der allgemeinen Reactionsgleichung ist zu erwarten, dass der Condensationsvorgang von p-Oxybenzaldehyd und Cyanessigester durch die folgende Gleichung dargestellt wird:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix} + CH_2CNCOOC_2H_5 = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH{=}C(CN)COOC_2H_5\end{matrix}$$

In der That ergeben auch die Analysen Zahlen, welche einem Condensationsprodukte von der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}NO_2$ im Sinne der obigen Gleichung entsprechen.

Analysen:

1. 0,2380 Grm. gaben 0,5771 Grm. CO_2, entsprech. 0,1574 Grm. C = 66,13 % C u. 0,1132 Grm. H_2O, entsprech. 0,012577 Grm. H = 5,24 % H.

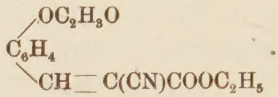
2. 0,3137 Grm. lieferten bei 16° und 765 Mm. Druck 15,9 Ccm. N = 6,00 % N.

		Berechnet:	Gefunden:	
			1.	2.
C_{12}	144	66,36	66,13 %	—
H_{11}	11	5,07	5,24 „	—
N	14	6,45	—	6,00 %
O_2	32	—	—	—
	201			

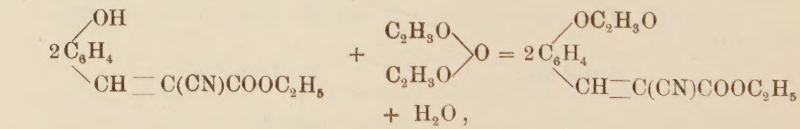
Darnach ist die vorliegende Substanz als p-Oxycyanzimmtsäureester zu bezeichnen.

[1]) A. a. O. S. 503.

p-Oxacetyl-α-cyanzimmtsäureester,



Bei Gelegenheit eines Versuches, den soeben beschriebenen Ester zu bromiren, welche Operation in Eisessiglösung erfolgen sollte, wurde die Wahrnehmung gemacht, dass ein geringer Theil der Substanz sich auffallend schwerer löste als die Hauptmenge. Der Umstand, dass der p-Oxycyanzimmtsäureester eine Hydroxylgruppe enthielt, liess vermuthen, dass beim Umkrystallisiren durch Kochen mit dem benutzten Eisessig eine theilweise Acetylirung stattgefunden habe. Um das vermuthete Acetylderivat darzustellen, wurde 1 Grm. des Esters in der 3—4fachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und am Luftkühler etwa eine halbe Stunde lang erhitzt. Hierauf wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade unter wiederholtem Zusatz von absolutem Alkohol verdunstet. Der resultirende Rückstand bestand aus einer theilweise bräunlich gefärbten Krystallmasse, der ein an Buttersäure erinnernder, charakteristischer Geruch als Verunreigung anhaftete. Ihre Reinigung gelang leicht durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Durch Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung erhält man dann — im Gegensatz zum angewandten Ester — schöne, rein weisse, silberglänzende Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 87,5°. War die Acetylirung in der erwarteten Weise vor sich gegangen:



so mussten die Analysendaten auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}NO_4$ stimmen, was auch der Fall war.

Analysen:

1. 0,2271 Grm. gaben 0,5395 Grm. CO_2, entsprech. 0,14714 Grm. C = 64,73 % C u. 0,1120 Grm. H_2O, entsprech. 0,01244 Grm. = 5,47 % H.

2. 0,2974 Grm. gaben bei 14° u. 748,5 Mm. Druck 14,2 Ccm. N = 5,54 % N.

		Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C_{14}	168	64,86	64,78 %	—
H_{13}	13	5,02	5,47 „	—
N	14	5,41	—	5,54 %
O_4	64	—	—	—
	259			

Verhalten des p-Oxyphenyl-α-cyanacrylsäureesters gegen Brom.

1 Grm. des Esters wurde in Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst, und die Lösung mit 0,75 Grm. Brom versetzt. Nach einigem Schütteln trat Entfärbung ein und Abscheidung weisser, feiner Nadeln in büschelförmiger Gruppirung. Eine Bromwasserstoffentwicklung konnte hierbei nicht wahrgenommen werden. Es schien also Brom glatt addirt zu werden. Die Krystalle lösen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol, etwas weniger in Aether. Zum Umkrystallisiren eignet sich Chloroform am besten. Ligroïn ist auch hier, wie meistens, ein schlechtes Lösungsmittel. In heissem Wasser geht die Substanz mit intensiv gelber Farbe in Lösung, ebenso löst sie sich schon in kaltem wässrigen Ammoniak. Auf Zusatz von Säure fallen sodann wieder Krystallflocken aus. Ganz wie Ammoniak verhält sich auch Natronlauge. Der Schmelzpunkt der umkrystallisirten Substanz liegt bei 183°.

Analysen:

1. 0,1943 Grm. gaben 0,4048 Grm. CO_2 = 0,1104 Grm. C = 56,82 % C u. 0,0786 Grm. H_2O = 0,008733 Grm. H = 4,49 % H.
2. 0,1703 Grm. gaben bei 13,7° u. 757 Mm. Druck 8,1 Ccm N = 5,57 % N.
3. 0,1402 Grm. gaben 0,0650 Grm. AgBr = 19,8 % Br.
4. 0,1858 Grm. gaben 0,0877 Grm. AgBr = 20,1 % Br.

Es war zu erwarten, dass durch die Bromirung ein Körper von der Zusammensetzung $(OH).C_6H_4.CBrH\ CBr(CN).COOC_2H_5$ entstände. Die Analysendaten ergaben aber, dass die Einwirkung von Brom in viel complicirterer Weise vor sich gegangen war, indem ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{19}H_{16}N_2BrO_3$ entstanden ist; leider gelang es nicht, für diesen Körper eine Constitutionsformel aufzustellen. Es

bleibt hier nur übrig, festzustellen, wie auch aus der Arbeit von Bechert[1]) hervorgeht, dass Brom auf Cyanzimmtsäurederivate entweder gar nicht einwirkt oder falls eine Reaction eintritt, diese oft nicht in der erwarteten Richtung verläuft, eine Erfahrung, die sich auch an dem nachstehend beschriebenen Versuche bestätigt.

Verhalten des p-Oxacetyl-α-cyanzimmtsäureesters gegen Brom.

Bei der Einwirkung von Brom auf p-Oxycyanzimmtsäureester trat scheinbar keine Bildung von Bromwasserstoff ein. Merkwürdiger Weise geschieht dies bei der Bromirung des Acetylderivates. Es wurde 1 Grm. des acetylirten Esters in kaltem Eisessig gelöst und 0,62 Grm. Brom hinzugegeben und das Ganze etwa 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich die Flüssigkeit beträchtlich entfärbt, weisse Krystalle waren ausgeschieden und beim Oeffnen des Kölbchens konnte Bromwasserstoff nachgewiesen werden. Der Körper selbst wurde durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in dem er sich mit grünlicher Farbe löst, gereinigt. Zu demselben Zwecke hätten sich auch Chloroform und Benzol geeignet. In Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff ist er schwierig löslich. Ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da schon vor dem Schmelzen Zersetzung eintrat.

Analysen:

1. 0,1126 Grm. gaben 0,1836 Grm. CO_2, entsprech. 0,05007 Grm. C = 44,47 % C u. 0,0372 Grm. H_2O, entsprech. 0,00413 Grm. H = 3,67 % H.

2. 0,1976 Grm. gaben bei 14° u. 765 Mm. Druck 7,1 Ccm. N = 4,26 % N.

3. 0,1391 Grm. gaben 0,1002 Grm. AgBr = 29,66 % Br.

Was die analytischen Daten anlangt, so muss bemerkt werden, dass sie ebenso wenig wie bei dem bromirten p-Oxyphenyl-α-cyanacrylsäureester auf das erwartete Produkt führen. Aus den Zahlen ergiebt sich C : N = 12 : 1, so dass es scheint, als ob Verseifung eingetreten sei.

[1]) A. a. O. S. 17.

Verhalten des p-Oxyphenyl-α-cyanacrylsäureesters gegen verseifende Agentien.

Erhitzt man p-Oxyphenyl-α-cyanacrylsäureester mit Natriumäthylat, so scheidet sich nach kurzem Kochen ein schweres, gelbes Natriumsalz aus. Kaliumäthylat giebt ein rothes Salz. Aus der wässrigen Lösung der Alkalisalze fällt mit Silbernitrat ein gelbbraunes Silbersalz, durch Neutralisiren mit Salzsäure ein gelbes Produkt, das sich wie eine Säure verhält. Dieselbe enthält keinen Stickstoff. Aus Eisessig umkrystallisirt, zeigt das Produkt den Schmelzpunkt 232°. Die Verbrennung führt auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_6$.

Analyse:

0,1210 Grm. gaben 0,2322 Grm. CO_2, entsprech. 0,063327 Grm. C = 52,4 % C u. 0,0536 Grm. H_2O, entsprech. 0,005955 Grm. H = 4,9 % H.

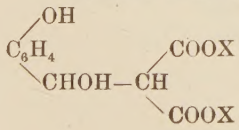
		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	52,8	52,4 %
H_{10}	10	4,8	4,9 „
O_6	96	—	—
	226		

Eine Natriumbestimmung ergab folgende Daten:

0,210 Grm. Natriumsalz lieferten 0,1150 Grm. Na_2SO_4 = 17,7 % Na.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	—	—
H_8	8	—	—
Na_2	46	17,0	17,7 %
O_6	96	—	—
	270		

Das Mehr an Natrium erklärt sich daraus, dass das Salz sehr leicht löslich in Wasser ist; man kann daher nur mit wenig Wasser auswaschen, wodurch wiederum das Natriumäthylat nur ungenügend entfernt wird. Jedenfalls hat man es hier nach den Analysen mit Dioxybenzylmalonsäure und deren Natriumsalz zu thun, also mit Körpern, denen die beifolgende Constitution:



(X = H, Na) zukommt. Carrick[1]) hatte seiner Zeit durch energische Verseifung des Cyanzimmtsäureesters Benzaldehyd und Malonsäure erhalten. Er hatte dabei gemeint, dass sich zunächst Benzaldehyd und Cyanessigester ausscheide, der letzterer dann in bekannter Weise weiter verseift werde. Die Fassung des obigen Produktes macht es aber nicht unwahrscheinlich, dass in Wirklichkeit erst Oxybenzylmalonsäure gebildet wird, die dann weiter in Benzaldehyd und Malonsäure zerfällt. Die Entstehung der Oxybenzylmalonsäure selbst ist so zu deuten, dass im p-Oxy-α-cyanzimmtsäureester erst die Carboxäthylgruppe und die Cyangruppe verseift werden und dass gleichzeitig eine Anlagerung von 1 Mol. Wasser stattfindet, wie es die nachstehende Gleichung angiebt:

$$OH.C_6H_4.CH{=}C(CN)COOC_2H_5 + 4H_2O = C_6H_4\begin{cases}OH\\CH(OH).CH\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}\end{cases} + C_2H_5OH + NH_3.$$

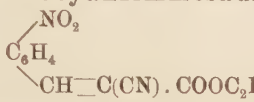
Die Anlagerung von Wasser ist zunächst etwas auffallend. Es möge aber daran erinnert werden, dass schon mehrfach beobachtet worden ist, dass ungesättigte Verbindungen bei Gegenwart von Alkalien Wasser anlagern, so z. B. gehen Fumar- und Maleïnsäure[2]) beim Erhitzen mit Alkalien in Aepfelsäure über.

Nach dem Vorgange von Carrick[3]) wurde versucht, durch Verseifen des Esters mit der berechneten Menge verdünnten alkoholischen Kalis zur freien p-Oxycyanzimmtsäure zu gelangen. Leider führt diese Methode hier nicht zum Ziele. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde zwar ein stickstoffhaltiges Produkt erhalten, das sich wie eine Säure verhielt, aber die Ausbeuten waren so gering und meistens von so schlechter Beschaffenheit, dass schliesslich von weiterer Untersuchung Abstand genommen werden musste.

[1]) A. a. O. S. 504.
[2]) Ber. 18, 2713.
[3]) A. a. O. S. 505.

Einwirkung von o-Nitrobenzaldehyd auf Cyanessigester.

o-Nitrocyanzimmtsäureester,



Zur Darstellung dieses Esters vermische man molekulare Mengen von o-Nitrobenzaldehyd und Cyanessigester (z. B. 2,5 Grm. von ersterem und 1,9 Grm. von letzterem), in nicht zu viel Alkohol gelöst. Hierauf setze man wenig Natrium in Form von Aethylat zu. Für das gegebene Beispiel genügen 0,013 Grm. Natrium. Schon der erste Tropfen der Aethylatlösung erzeugt in der Lösung der Ausgangsprodukte eine deutliche rothe Färbung. Nach einer Stunde bilden sich bereits Krystalle; nach 24 Stunden beträgt die Ausbeute durchschnittlich 85 %. Der schwachgelbe Krystallbrei wird abgesaugt und mit kaltem absoluten Alkohol nachgewaschen. Durch Zusatz von etwas Natriumäthylat zur Mutterlauge können noch weitere geringe Mengen erhalten werden. In Aether, Chloroform und Benzol ist der Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich. Ligroïn nimmt selbst beim Erwärmen wenig auf. Am vortheilhaftesten krystallisirt man aus absolutem Alkohol um, in dem die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur schwer, in der Hitze jedoch sehr leicht löslich ist. Man erhält dann schöne, glänzende Blättchen. Es sei hier ferner bemerkt, dass die Substanz in kaltem wie in heissem Wasser fast gar nicht löslich ist. Rein zeigt das Produkt eine gelbe Farbe und den Schmelzp. 96°.

Analysen:

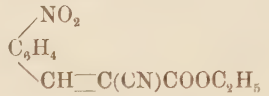
1. 0,1807 Grm. gaben 0,3881 Grm. CO_2, entsprech. 0,10585 Grm. C = 58,57 % C u. 0,0709 Grm. H_2O, entsprech 0,007877 Grm. H = 4,36 % H.

2. 0,2264 Grm. gaben bei 16° u. 754 Mm. Druck 22,8 Ccm. N = 11,65 % N.

Die Zahlen führen dementsprechend auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}N_2O_4$.

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{12}	144	58,53	58,57 %	—
H_{10}	10	4,07	4,36 „	—
N_2	28	11,38	—	11,65 %
O_4	64	—	—	—
	246			

Nach seiner Entstehung und Zusammensetzung kommt dem vorliegenden Körper die schon eingangs angeführte Constitutionsformel zu:

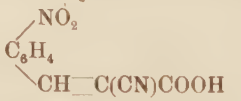


Es ist also der erwartete o-Nitrocyanzimmtsäureester.

Verhalten des o-Nitro-α-cyanzimmtsäuresters gegen Brom.

Nachdem Brom in so unerwarteter Weise auf p-Oxy- und p Acetyloxy-Cyanzimmtsäureester eingewirkt hatte, musste es interessiren zu wissen, in welcher Weise es sich zu dem vorliegenden o-Nitrocyanzimmtsäureester verhalten würde. Zu diesem Zwecke wurde 1 Mol. Ester (0,6 Grm.) und 1 Mol. Brom (0,45 Grm.) für sich getrennt in Chloroform gelöst und dann, nach Vermischen ihrer Lösungen, um gleichzeitig eventuelle Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten, in einem verschlossenen Gefässe bei Seite gestellt. Aber es stellte sich heraus, dass selbst nach tagelangem Stehen keine Veränderung eintrat. Beim Verdunsten des Chloroforms verblieb ein Rückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt — 96° — und das Aussehen des Ausgangsmaterials zeigte. Ein Versuch, in Eisessiglösung zu bromiren, verlief in gleicher Weise ergebnisslos. Daraufhin wurden weitere Bromirungsversuche aufgegeben.

o-Nitrocyanzimmtsäure,



Die Darstellung der freien o- wie auch der freien m-Nitrocyanzimmtsäure bereitet ähnliche Schwierigkeiten, wie die Darstellung der p-Oxyzimmtsäure. Die von Carrick[1]) und Heuck[2]) vorgeschlagenen Methoden führen hier nicht zum Ziele. Man erhält immer schlechte Ausbeuten von schlechter Beschaffenheit. Zu einem bedeutend besseren Resultate gelangt man

[1]) A. a. O. S. 505.
[2]) Ber. 27, 2626.

bei Anwendung des nachstehenden Verfahrens. Man löse 1 Mol. des Esters in Alkohol und fälle ihn sodann durch heisses Wasser wieder in feinster Vertheilung aus. Dem entstandenen Brei wird sofort in mehreren Portionen die berechnete Menge einer wässrigen Normalnatronlösung zugesetzt: nach Zusatz einer jeden Portion Natronlösung wird bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erhitzt. Dabei gehe man mit der Temperatur nicht über 70°. Hierauf filtrire man und fälle die Säure durch Sättigen mit Salzsäure. Die Säure bildet aus Eisessig umkrystallisirt ein gelbes Produkt vom Schmelzp. 223°.

Analysen:

1. 0,1999 Grm. gaben 0,4056 Grm. CO_2, entsprech. 0,11062 Grm. C = 55,06 % C u. 0,0527Grm. H_2O, entsprech. 0,00585 Grm. H = 2,93 % H.

2. 0,1459 Grm. gaben bei 24° u. 753 Mm. Druck 17,2 Ccm. N = 13,09 % N.

Die Zahlen führen, wie erwartet, zu einem Körper von der empirischen Zusammensetzung: $C_{10}H_6N_2O_4$.

		Berechnet:	Gefunden:	
			1.	2.
C_{10}	120	55,04	55,06 %	—
H_6	6	2,75	2,93 „	—
N_2	28	12,84	—	13,09 %
O_4	64	—	—	—
	218			

Der Körper ist schwer verbrennbar. Genaue Resultate werden nur im geschlossenen Rohre mit Bleichromat erlangt. Die obige Vorschrift zur Darstellung ist möglichst genau zu befolgen. Je höher die Temperatur ist, desto mehr scheidet sich ein rothes Oel ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erweist sich dasselbe nach dem Schmelzp. (96°) und nach seinen sonstigen physikalischen Eigenschaften als o-Nitrobenzaldoxim. Erhitzt man andererseits o-Nitrocyanzimmtsäureester mit alkoholischem Kali längere Zeit, so fällt ein schweres Kalisalz. Dasselbe ist unzweifelhaft, in Analogie mit der Bildungsweise des oben beschriebenen p-dioxybenzylmalonsauren Natriums, als das Kaliumsalz der o-Nitroxybenzylmalonsäure anzusprechen. Eine nähere Untersuchung dieses dunkelbraun gefärbten Körpers wurde, weil ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegend, nicht vorgenommen.

Einwirkung von m-Nitrobenzaldehyd auf Cyanessigester.

m-Nitro-α-cyanzimmtsäureester,

1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd (10 Grm.) wurde in der dreifachen Menge Alkohol gelöst, 1 Mol. Cyanessigester (7,5 Grm.) hinzugefügt und mit 0,03 Grm. Natrium als Aethylat versetzt. Wie bei der Bildung des isomeren Körpers, erzeugt auch hier schon der erste Tropfen in der Lösung eine rothe Farbe, deren Nuance durch jeden weiteren Tropfen immer tiefer wird. Es tritt dabei eine sehr merkliche Erwärmung ein und nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von gelben, länglich prismatischen Krystallen. Die Bildung derselben kann durch Schütteln beschleunigt werden. Abgesaugt, mit absolutem Alkohol nachgewaschen und schliesslich aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, zeigen dieselben bei rein weissem Aussehen einen Schmelzp. von 127°—128°.

Die Ausbeuten schwanken zwischen 85 %—90 %. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwierig in Ligroïn, so gut wie unlöslich in Wasser. Die Analysen lieferten folgende Daten:

1. 0,2826 Grm. gaben 0,6031 Grm. CO_2, entsprech. 0,16448 Grm. C = 58,20 % C u. 0,1143 Grm. H_2O, entsprech. 0,0127 Grm. H = 4,48 % H.

2. 0,2225 Grm. gaben bei 15° u. 753 Mm. Druck 22 Ccm. N = 11,47 % N.

Aus diesen Zahlenwerthen berechnet sich die Formel $C_{12}H_{10}N_2O_4$.

		Berechnet:	Gefunden:	
			1.	2.
C_{12}	144	58,55	58,20 %	—
H_{10}	10	4,07	4,48 „	—
N_2	28	11,38	—	11,47 %
O_4	64	—	—	—
	246			

Hiernach und mit Rücksicht auf die Entstehung des Körpers ist derselbe gemäss der eingangs aufgestellten Formel als m-Nitro-α-cyanzimmtsäureester zu bezeichnen.

Verhalten von m-Nitrocyanzimmtsäureester gegen Brom.

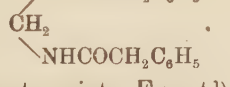
Ganz wie bei dem Isomeren wurden Bromirungsversuche in Chloroform- und Eisessiglösung angestellt. Eine Einwirkung konnte auch hier nicht constatirt werden.

m-Nitro-α-cyanzimmtsäure,

Die Darstellung der m-Nitrocyanzimmtsäure erfolgt in derselben Weise wie die der isomeren Säure. Nur spielt hier die Temperatur eine weniger wichtige Rolle. Eine Bildung von m-Nitrobenzaldoxim wurde nicht beobachtet. Das Natriumsalz krystallisirt aus verdünntem Weingeist in silberglänzenden Tafeln. Erhitzt man den m-Nitrocyanzimmtsäureester mit alkoholischem Kali, so bildet sich, wie bei seinem Isomeren, ein schweres, braunes, etwas schmieriges Kaliumsalz. Dasselbe dürfte nach Analogie m-nitrooxybenzylmalonsaures Kalium sein. Die freie Säure bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, ein weisses, feinkörniges Pulver vom Schmelzp. 172°. Analysen können nicht beigebracht werden, da das Analysenmaterial in Folge des geringen zu Gebote stehenden Ausgangsmaterials bald erschöpft war.

Einwirkung von Methylal auf Benzylcyanid.

Methylendiphenylacetamid,



Wie schon erwähnt, zeigte Frost[1]), dass das allgemeine Reactionsschema bestehen bleibt, wenn man im Cyanessigester die Carboxäthylgruppe durch die Phenylgruppe ersetzt. Die Condensation verläuft, je nach den angewandten Aldehyden, mit verschiedener Leichtigkeit. Liegt der Aldehyd nicht in der „freien“ Form vor, so verläuft die Condensation, wie im nachstehenden Beispiele beschrieben, ganz anders.

[1]) A. a. O.

1 Mol. Benzylcyanid und etwas mehr als 1 Mol. Methylal wurden mit einander gemischt und gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einer weissen, krystallinischen Masse. Durch Digeriren mit Alkohol wurde überschüssiges Benzylcyanid entfernt, durch nachfolgendes Stehenlassen mit Wasser etwa gebildetes Chlorammon.

Das Produkt wurde aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 208°. Es war erwartet worden, dass durch Zersetzung des Methylals mit Salzsäure nascirender Formaldehyd in Reaction treten würde. Es zeigte sich aber, dass dies nicht der Fall ist.

Analysen:

1. 0,2356 Grm. gaben 0,6203 Grm. CO_2, entsprech. 0,16918 Grm. C = 71,81 % C u. 0,1437 Grm. H_2O, entsprech. 0,005967 Grm. H = 6,8 % H.

2. 0,2455 Grm. gaben bei 17° u. 738 Mm. Druck 20 Ccm. N = 10,09 % N.

Die Zahlen führen somit auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{17}H_{18}N_2O_2$.

		Berechnet:	Gefunden:	
			1.	2.
C_{17}	204	72,34	71,8 %	—
H_{18}	18	6,50	6,8 „	—
N_2	28	9,94	—	10,09 %
O_2	32	—	—	—
	282			

Die vorliegende Substanz ist identisch mit einem bereits von Hepp[1]) auf anderem Wege dargestellten Körper. Entsprechend der Gleichung:

$$CH_2(OCH_3)_2 + 2\,NCCH_2C_6H_5 + 2\,HCl = CH_2(NH.CO.CH_2C_6H_5)_2 + 2\,CH_3Cl,$$

welche die Bildungsweise dieses Körpers ausdrückt, ist derselbe als Methylendiphenylacetamid zu benennen.

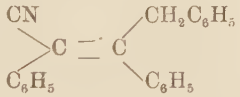
Aus dem bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterial geht hervor, dass die in der Einleitung angeführte allgemeine Reactionsgleichung:

$$XC(H)(=O) + CH_2(CN)(COOC_2H_5) = XCH{=}C(CN).COOC_2H_5 + H_2O,$$

[1]) Ber. **10**, 1650.

ihre Gültigkeit beibehält, wenn im Cyanessigester die Carboxäthylgruppe durch ein anderes Radical ersetzt wird, vorausgesetzt, dass der Aldehyd ein aromatischer ist. Aliphatische Aldehyde reagiren nicht in der erwarteten Weise. So konnte keine Condensation zwischen Acetaldehyd und Phenylacetaldehyd einerseits und Cyanessigester andererseits bewerkstelligt werden. Von dem Gedanken geleitet, dass aliphatische Verbindungen von langer Kettenform sich oft wie aromatische Verbindungen verhalten, wurde eine Condensation von Citral und Cyanessigester versucht. Aber auch dieser Versuch verlief ergebnisslos, da der Ansatz unter Entwicklung eines terpentinartigen Geruches verharzte. Die Allgemeingültigkeit der obigen Reaction scheint danach an die Verwendung eines aromatischen Aldehyds gebunden zu sein. Eine weitere Einschränkung erfährt die Reaction, wenn im aromatischen Aldehyde an Stelle des Wasserstoffs ein anderes Radical tritt. In nur zwei Fällen, nämlich durch Einwirkung von Benzylcyanid und Cyanessigester auf Desoxybenzoïn gelang es, die dem allgemeinen Reactionsschema entsprechenden Produkte zu erhalten. Alle übrigen Versuche, Benzylcyanid, bezw. Cyanessigester mit Benzil, Benzoïn, Hydrobenzoïn, Acetophenon und Acetessigester zu copuliren, verliefen ergebnisslos. Als Condensationsmittel wurde hierbei ausschliesslich Natriumäthylat benutzt.

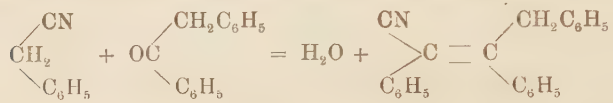
Einwirkung von Benzylcyanid auf Desoxybenzoïn.

Verbindung: 

1 Mol. Benzylcyanid (5 Grm.) und 1 Mol. Desoxybenzoïn (8,4 Grm.) wurden in der dreifachen Menge Alkohol gelöst und mit 0,1 Grm. Natrium als Aethylat in einem Kölbchen verschlossen bei Seite gesetzt. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich weisse Krystalle ab, welche abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen, einen Schmelzp. von 212° zeigten. Das Produkt ist fast unlöslich in Wasser, Benzol und Aether, etwas löslicher in Chloroform und heissem Ligroïn. Von heissem Alkohol wird es bedeutend leichter aufgenommen als von kaltem, dagegen geht es in Eisessig von Zimmertemperatur

schon sehr leicht in Lösung. Das Produkt wurde aus einem Gemisch von gleichen Theilen Eisessig und Alkohol umkrystallisirt.

Es war zu erwarten, dass die Analysenwerthe auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{22}H_{17}N$ führen würden, welcher im Sinne der folgenden Gleichung entstanden wäre:



In der That entsprechen auch die für Stickstoff erhaltenen Werthe dieser Voraussetzung. Dagegen konnte es nicht gelingen, für Kohlenstoff und Wasserstoff Werthe zu erhalten, die mit der obigen Formel völlig im Einklange gestanden hätten. Die Verbrennungen im offenen wie im geschlossenen Rohre hatten in gleicher Weise ein ungünstiges Ergebniss, obschon ein Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat und schliesslich Bleichromat allein dabei in Anwendung kamen. Auch eine Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege nach Messinger gab kein gutes Resultat. Die Hartnäckigkeit der Substanz, zu verbrennen, lassen die beigefügten Zahlen deutlich erkennen.

Analysen:

1. 0,3206 Grm. gaben 1,0085 Grm. CO_2, entsprech. 0,27504 Grm. C = 85,78 % C u. 0,1861 Grm. H_2O, entsprech. 0,02068 Grm. H = 6,45 % H.

2. 0,1853 Grm. gaben 0,5859 Grm. CO_2, entsprech. 0,15979 Grm. C = 86,22 % C u. 0,1172 Grm. H_2O, entsprech. 0,013022 Grm. H = 7,03 % H.

3. 0,1204 Grm. gaben 0,3847 Grm. CO_2, entsprech. 0,10491 Grm. C = 87,14 % C u. 0,0817 Grm. H_2O, entsprech. 0,009077 Grm. H = 7,54 % H.

4. 0,0586 Grm. gaben 0,1883 Grm. CO_2, entsprech. 0,051354 Grm. C = 87,6 % C u. 0,0410 Grm. H_2O, entsprech. 0,00455 Grm. H = 7,76 % H.

Nach Messinger:

5. 0,0947 Grm. gaben 0,2957 Grm. CO_2, entsprech. 0,080645 Grm. C = 85,16 % C.

6. 0,0919 Grm. gaben 0,2906 Grm. CO_2, entsprech. 0,079255 Grm. C = 86,24 % C.

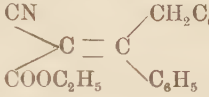
7. 0,1262 Grm. gaben bei 14° u. 736 Mm. Druck 5,3 Ccm. N = 4,78 % N.

		Berechnet:
C_{22}	264	89,49 %
H_{17}	17	5,70 „
N	14	4,82 „.
	295	

	Gefunden:						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C_{22}	85,78	86,22	87,14	87,63	85,16	86,24 %	—
H_{17}	6,45	7,03	7,54	7,76 %	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	4,78 %.

Wie man aus den Ergebnissen ersieht, nähern sich die Zahlen für Kohlenstoff um so mehr dem theoretischen Werthe, je geringer die zur Analyse angewendete Substanzmenge war

Einwirkung von Cyanessigester auf Desoxybenzoïn.

Verbindung: 

Molekulare Mengen von Desoxybenzoïn (5 Grm.) und Cyanessigester (2,9 Grm.) wurden in Alkohol gelöst und mit 0,2 Grm. Natrium als Natriumäthylat versetzt. Es erfolgte eine Ausscheidung von weissen, büschelförmigen Krystallen, die abgesaugt und mit wenig verdünntem Alkohol nachgewaschen wurden. Das Produkt ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, sehr leicht in Chloroform. In der Wärme wird es von Eisessig und besonders von Benzol leicht aufgenommen. Die Substanz geht mit gelber Farbe auch in Schwefelsäure in Lösung. Durch Verdünnen mit Wasser lassen sich aus dieser weisse Flocken ausfällen. Der Schmelzpunkt des aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Chloroform umkrystallisirten Produktes liegt bei 163°.

Analysen:

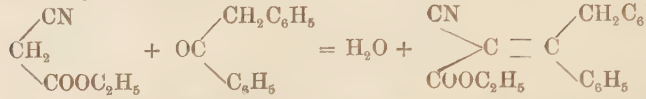
1. 0,1956 Grm. gaben 0,5522 Grm. CO_2, entsprech. 0,15033 Grm. C = 77,00 % C u. 0,1106 Grm. H_2O, entsprech. 0,012288 Grm. H = 6,28 % H.

2. 0,1082 Grm. gaben bei 11,5° u. 755 Mm. Druck 4,1 Ccm. N = 4,5 % N.

Der Körper ist nicht in so hohem Maasse schwer verbrennlich wie der vorige. Aus den Daten berechnet sich seine Zusammensetzung zu $C_{19}H_{17}NO_2$:

	Berechnet:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{19}	228	77,58	77,00 %	—
H_{17}	17	6,04	6,28 „	—
N	14	4,90	—	4,50 %
O_2	32	—	—	—
	291			

Der Condensationsvorgang wird, wie erwartet, durch die Gleichung interpretirt:



In welcher Weise das Natriumäthylat hier wie auch in den übrigen Fällen wirkt, muss noch dahingestellt bleiben. Wahrscheinlich bildet sich ein natriumhaltiges Zwischenprodukt, aus dem periodisch das Condensationsprodukt entsteht.

Versuche zeigten, dass im vorliegenden Falle, innerhalb gewisser Grenzen, die Ausbeuten, berechnet auf dieselben Mengen des Ausgangsmaterials, den zugesetzten Natriummengen proportional waren. War jedoch ein Optimum an Natriumäthylat überschritten, so fällte dasselbe das Desoxybenzoïn in gallertartiger Form aus. Ob einer der Componenten im Ueberschusse vorhanden ist, scheint auf Qualität und Quantität von wenig Belang zu sein. Dagegen spielen Reinheit des Ausgangsmaterials und Temperatur eine wesentliche Rolle.

Einwirkung von Cyanessigester auf Aldehydammoniak.

Es ist schon mehrfach darauf hingewiesen worden, dass Cyanessigester sich nicht mit Acetaldehyd condensiren lässt. Dagegen zeigte es sich, dass es mit Aldehydammoniak in Reaction tritt. Diese Beobachtung wurde weiter verfolgt:

1 Mol. (3 Grm.) Aldehydammoniak werde unter schwachem Erwärmen in 1 Mol. (5,6 Grm.) Cyanessigester gelöst. Es ist rathsam, hierbei zu starke Erwärmung zu vermeiden, weil alsdann eine sehr stürmische Reaction einsetzt. Auf jeden Fall entweichen ganz bedeutende Mengen freien Ammoniaks. Gewöhnlich erscheinen schon nach dem Erkalten weisse Krystalle. Die Flüssigkeit, aus der sich diese abscheiden, ist auffallender Weise sehr klebrig und zähflüssig; aber diese Viskosität nimmt nach längerem Stehen um so mehr ab, je mehr Krystalle entstehen. Ganz verschwindet sie jedoch niemals. Es wurden daher die Krystalle auf einen Thontteller aufgestrichen, und nachdem so die Hauptmenge des verunreinigenden Harzes beseitigt worden war, wurde der Rest am besten durch Digeriren

mit absolutem Alkohol entfernt. Ein nennenswerther Verlust an Substanz tritt dabei nicht ein, da dieselbe in Alkohol und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, als wie Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn fast unlöslich ist. Sie ist überhaupt nach den bisherigen Erfahrungen nur in heissem Wasser sehr leicht löslich, aus dem sie nach dem Abkühlen in schönen, weissen Blättchen krystallisirt. Dies Verhalten wurde auch stets zum Umkrystallisiren benutzt. Doch muss man dabei mit einer gewissen Sorgfalt verfahren. Wenn man nämlich den Körper längere Zeit mit Wasser kocht, so spaltet sich dem Geruche nach zu schliessen, Paraldehyd ab. Silbernitrat zur heissen Lösung hinzugefügt, wird sogleich reducirt. Zum Zwecke des Umkrystallisirens wurde daher der Körper in siedendes Wasser eingetragen. Nach seiner Lösung wurde die Flüssigkeit sofort von der Flamme entfernt, filtrirt und dem Krystallisiren überlassen.

Die Unbequemlichkeit, die darin besteht, die erhaltenen Krystalle auf einen Thonteller zu streichen, veranlasste eine Abänderung der Darstellungsmethode. Der eingangs beschriebene Versuch wurde jetzt von vornherein in alkoholischer Lösung durchgeführt. Der Zusatz eines besonderen Condensationsmittels ist unnöthig. Die erhaltenen Krystalle wurden sodann in der oben beschriebenen Weise durch Umkrystallisiren gereinigt. Einen bestimmten Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht, indem sie sich mit steigender Temperatur zersetzt. Natronlauge entwickelt aus der Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur deutlich Ammoniak. Verdünnte Säuren, wie Salzsäure, scheinen gleichfalls Ammoniakabspaltung zu bewirken. Versetzt man eine wässrige Lösung des aus Wasser umkrystallisirten Produktes mit einer Lösung von Silbernitrat, so fallen weisse, gallertartige Flocken, die auf Zusatz von Ammoniak sich wieder lösen. Beim Kochen wird, wie bereits erwähnt, das Silbernitrat reducirt. Kupfer- und Bleisalze geben mit der wässrigen Lösung keine Reaction. Leider ist der vorliegende Körper kein stabiler. Wie die Analysen zeigten, befindet er sich in unausgesetzter Zersetzung. Um nur einigermassen übereinstimmende Zahlen zu bekommen, war es nothwendig, immer frisch dargestellte Proben zu analysiren. Als die wahrscheinlichsten Ergebnisse seien die folgenden mitgetheilt.

Analysen:

1. 0,1175 Grm. gaben 0,2394 Grm. CO_2, entsprech. 0,065290 Grm. C = 55,57 % C u. 0,0708 Grm. H_2O, entsprech. 0,007866 Grm. H = 6,70 % H.

2. 0,1324 Grm. gaben 0,2686 Grm. CO_2, entsprech. 0,073254 Grm. C = 55,33 % C u. 0,0810 Grm. H_2O, entsprech. 0,00900 Grm. H = 6,80 % H.

3. 0,1551 Grm. gaben bei 11° u. 760 Mm. Druck 24,2 Ccm. N = 18,6 % N.

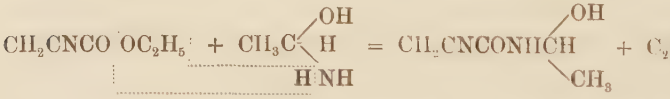
4. 0,1712 Grm. gaben bei 6° u. 742 Mm. Druck 26,4 Ccm. N = 18,3 % N.

5. 0,1371 Grm. gaben bei 9° u. 740 Mm. Druck 21,9 Ccm. N = 18,7 % N.

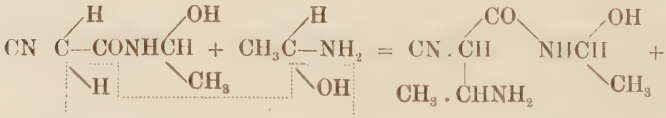
Diese Resultate führen zu einem Körper: $C_7H_{10}N_2O_2$.

		Berechnet:	Gefunden:				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_7	84	55,1	55,57	55,33 %	—	—	—
H_{10}	10	6,5	6,70	6,80 „	—	—	—
N_2	28	18,2	—	—	18,6	18,3	18,7 %
O_2	32	—	—	—	—	—	—
	154						

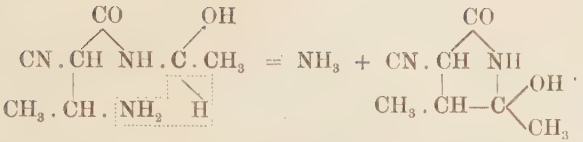
Nach den bisherigen Erfahrungen ist es gewiss, dass bei der Bildung dieser Substanz Ammoniak entwickelt wird. Es ist aber wahrscheinlich, dass gleichzeitig auch Alkohol und Wasser abgespalten wird. Wenn man an diesem Gedanken festhält, so kann man, wie folgt, zur Constitution eines Körpers gelangen, welche der obigen empirischen Formel genügt. Zunächst könnten sich 1 Mol. Cyanessigester und 1 Mol. Aldehydammoniak unter Austritt von Alkohol vereinigen:



Das entstandene Produkt könnte auf ein weiteres Molekül Aldehydammoniak im Sinne der folgenden Gleichung einwirken:



Tritt schliesslich Ammoniak aus dem angenommenen Zwischenprodukt aus, so kann eine Ringschliessung erfolgen, wie es das nachstehende Reactionsschema angiebt:



Allerdings ist diese Constitution bis jetzt nur durch die obigen Thatsachen gestützt. Spätere Versuche müssen hierüber noch Weiteres ergeben. Als ein Schritt in dieser Richtung wurde die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak untersucht. Das Produkt wurde in diesem suspendirt und zwei Stunden lang im Druckkolben erhitzt. Wie der Augenschein lehrte, war dann eine Veränderung eingetreten. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit verdünntem Alkohol nachgewaschen. Bei der Analyse ergaben sich:

$$C = 53{,}41\ \%, \qquad H = 6{,}39\ \%, \qquad N = 20{,}61\ \%,$$

Zahlen, die auf eine Formel $C_6H_9N_2O$ hinführen. Es ist jedoch hier nicht klar, wie das alkoholische Ammoniak eingewirkt hat. Bei dem Interesse, welches ringförmige Verbindungen beanspruchen, lag es nahe, zu versuchen, Aldehydammoniak mit anderen, die Cyangruppe enthaltenden Verbindungen zu copuliren. Im Falle des Gelingens war dann auch die Möglichkeit gegeben, einen Einblick in die Reaction zu bekommen. Mit Rücksicht auf diesen Gedanken wurde der folgende Versuch angestellt.

Einwirkung von Diacetonitril auf Aldehydammoniak.

2 Grm. Diacetonitril $CH_3C(NH)CH_2CN$ und 1,8 Grm. Aldehydammoniak wurden für sich in möglichst wenig Wasser von 40° gelöst. Beide Lösungen wurden filtrirt und dann zusammengegossen. Beim Abkühlen scheiden sich hierauf Krystalle ab. Wesentlich ist, immer in concentrirten Lösungen zu arbeiten. Aus verdünnten Lösungen erscheinen beim Abkühlen keine Krystalle. In einem solchen Falle kann man sich helfen, wenn man den Ueberschuss an Wasser im Exsiccator abdunstet. Das Naheliegende scheint allerdings zu sein, das Concentriren durch Verkochen des überschüssigen Wassers zu erreichen. Allein dies ist bedenklich, weil beim Kochen stets der Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar ist. Zudem ist von vornherein die Befürchtung nicht auszuschliessen, Wasser

könnte eine mehr oder weniger grosse Veränderung bewirken. Auch gaben die ersten Analysen sehr abweichende Resultate, eine Thatsache, für welche in der leichten Zersetzbarkeit der Substanz eine Erklärung gesucht wurde. Diese Anschauung war die Veranlassung, immer frische Proben zu analysiren und Stickstoffbestimmung, wie Verbrennung möglichst gleichzeitig durchzuführen. Trotzdem war der Erfolg unbefriedigend. Schliesslich wurde eine Beobachtung zum Führer auf den richtigen Weg. Es wurde nämlich constatirt, dass die Substanz, die nach längerem Liegen im Exsiccator schmierig ward — was eine Zeit lang für eingetretene Zersetzung gehalten wurde — beim Liegen an der Luft sich wieder in eine trockne Krystallmasse verwandelte. Dies schien nichts anderes zu sagen, als dass die Substanz im Exsiccator Krystallwasser verlor, dabei schmierig wurde und beim Liegen an der Luft wieder Krystallwasser anzog, um dabei fest und trocken zu werden. Mit Rücksicht auf diese Erfahrung wurde nur noch der zwischen Filtrirpapier lufttrocken gemachte Körper verbrannt. Die so erhaltenen Zahlen stimmen zwar noch nicht sehr gut unter einander, aber jedenfalls besser als früher.

Analysen:

1. 0,1744 Grm. gaben 0,3140 Grm. CO_2, entsprech. 0,08564 Grm. C = 49,1 % C u. 0,1381 Grm. H_2O, entsprech. 0,015344 Grm. H = 8,8 % H.
2. 0,1887 Grm. gaben 0,3359 Grm. CO_2, entsprech. 0,091609 Grm. C = 48,6 % u. 0,1511 Grm. H_2O, entsprech. 0,016788 Grm. H = 9,00 % H.
3. 0,1815 Grm. gaben bei 6° u. 752 Mm. Druck 39 Ccm. N = 25,9 % N.

Die Stickstoffbestimmungen wurden wegen der leichten Zersetzbarkeit im offenen Rohre unter Kohlensäuredurchleiten bewerkstelligt. Den Zahlen entsprechend kommt dem Körper annähernd die empirische Formel $C_7H_9N_3O$ zu. Wahrscheinlich ist er noch nicht ganz rein. Seine Bildung ist eine ziemlich beschränkte. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Mutterlauge andere Krystalle ab, in Gestalt von weissen, undurchsichtigen Nadeln, die büschelförmig an einander wachsen. Sie sind bisher noch nicht näher untersucht worden. Um einigen Aufschluss über die Constitution des Condensationsproduktes zu gewinnen, wurde ein Theil desselben, vermischt wie es war, mit den verunreinigenden Nachkrystallen mit mässig

concentrirter Salzsäure digerirt, das Unlösliche abfiltrirt und das Filtrat ausgeäthert. Die ätherische Lösung gab nach dem Verdunsten nur wenig Krystalle, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren liessen. Leider war die erhaltene Menge derselben so gering, dass eine weitere Untersuchung unterbleiben musste.

Es wurde daher jetzt salpetrige Säure einwirken gelassen. Zu diesem Zwecke wurde eine Portion des verunreinigten Produktes in Schwefelsäure gelöst und tropfenweise eine Lösung von Natriumnitrit hinzugefügt. Stickstoff schien dabei zu entweichen. Die Lösung wurde ausgeäthert und dann der Aether verdunstet. Ein gelbrothes Oel blieb zurück, welches nach dem Verjagen der salpetrigen Dämpfe auffallend nach Brenztraubensäure roch. In der That gab dasselbe auch mit Phenylhydrazin ein gelbes Condensationsprodukt.

Schliesslich wurde der Körper noch längere Zeit mit alkoholischem Ammoniak im Druckkolben erhitzt. Eine Einwirkung scheint stattgefunden zu haben, doch ist die resultirende Substanz ebenfalls noch nicht näher untersucht worden.

Aus diesen Beobachtungen lassen sich jedoch zur Bestimmung der Constitution nur wenig Anhaltspunkte entnehmen. In der Hoffnung, durch Bearbeiten analoger Produkte zu besseren Ergebnissen zu gelangen, wurde Aldehydammoniak mit Cyanessigsäure, Malonsäure, Malonsäureester und Acetessigester[1]) in Reaction gesetzt. Man erhält auch in allen Fällen schöne, weisse Produkte, die aber alle das gemein haben, sich sehr leicht zu zersetzen. Zahlreiche Bemühungen, durch Analyse dieser Produkte und ihrer Silbersalze, durch Abänderung der Versuchsbedingungen etc. bestimmte Resultate zu erhalten, sind bis jetzt fruchtlos geblieben, so dass die Untersuchung dieser Reaction, die mit der Condensation zwischen Cyanessigester und Aldehyden, bezw. Ketonen wenig gemeinsam haben wird, auf eine spätere Zeit verschoben werden muss.

[1]) Die Reaction verläuft unter den angeführten Bedingungen anders als bei Hantzsch.

Die vorliegende Arbeit verdankt ihre Entstehung der Anregung von Prof. von Meyer. Ich begann sie im Wintersemester 1893. Zu Ostern 1895 musste ich sie auf ein Semester unterbrechen, als ich bei Hrn. Geheimrath Toepler in Dresden die Stelle eines zweiten Assistenten vertrat. Dann nahm ich sie im Winter 1895 wieder auf, ging jedoch schon am 1. December von Dresden weg, um als zweiter Assistent bei Geheimrath Otto in Braunschweig thätig zu sein. Seit dieser Zeit konnte ich nur noch meine Mussestunden benutzen, um die vorliegende Arbeit abzurunden. Ich möchte nicht verfehlen, an dieser Stelle Hrn. Prof. von Meyer für die mir bis zuletzt gegebenen Anregungen, zahlreichen Rathschläge und das mir stets im reichen Maasse erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.